第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200103

热分解金属–有机框架-5 制备染料敏化太阳能电池 ZnO 光阳极薄膜

郭平春，宋蒙蒙，朱 华，李家科，王艳香

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333403)

摘 要：在不同温度下热分解金属–有机框架-5(MOF-5)，制备不同平均粒径、不同结晶度的六方纤锌结构纳米 ZnO，通过刮刀法将制备所得 ZnO 浆料制备成 ZnO 光阳极薄膜，并组装成染料敏化太阳能电池(DSSC)。采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对合成的 MOF-5、ZnO 纳米粒和 ZnO 光阳极薄膜的物相和形貌进行表征，研究了 ZnO 纳米粒形貌和光阳极厚度对电池性能的影响。结果表明：MOF-5 的煅烧温度越高，获得的 ZnO 纳米粒粒径越大，结晶度越高。ZnO 纳米粒粒径越小，比表面积越大，制备的光阳极膜染料吸附量越大，DSSC 的光电转换效率越高。然而，如果 ZnO 纳米粒粒径过小，结晶度太低，则会降低电池的光电转换效率。当 ZnO 纳米粒平均粒径为 65.5 nm，制备所得的电池效率最高；通过优化光阳极膜厚度，可进一步提高电池效率，当厚度为 48 μm 时电池效率最高，为 3.86%。

关键词：金属有机框架；氧化锌纳米颗粒；光阳极薄膜；染料敏化太阳能电池构
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1574–07
网络出版时间：2020–07–13



Preparation of ZnO Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cell by Pyrolysis of Metal–Organic Framework-5

GUO Pingchun, *SONG Mengmeng*, *ZHU Hua*, *LI Jiake*, *WANG Yanxiang*
(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Hexagonal ZnO with different average particle sizes and crystallinities were synthesized *via* pyrolysis of metal-organic framework-5 (MOF-5) at various temperatures. ZnO pastes were prepared, and then ZnO photoanodes were obtained by a doctor blade method, thus assembling into dye-sensitized solar cells (DSSC). The phase composition and morphology of MOF-5, ZnO nanoparticles, and ZnO photoanode were characterized by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy, and the effects of ZnO nanoparticle morphology and photoanode thickness on the properties of DSSC were investigated. The average particle size and crystallinity of ZnO nanoparticles increase with increasing the calcination temperature for MOF-5. ZnO nanoparticles with a small particle size have a great specific surface area, and the prepared photoanode has a large amount of dye adsorption, which is conducive to obtaining DSSC with a high photoelectric conversion efficiency. However, the crystallinity is low as ZnO nanoparticles are rather small, thus decreasing the efficiency of DSSC. The optimum efficiency of DSSC is obtained at the average size of ZnO nanoparticles of 65.5 nm. The optimum efficiency of DSSC is 3.86% at the optimal thickness of photoanode of 48 μm.

Keywords: metal–organic framework; zinc oxide nanoparticle; photoanode film; dye-sensitized solar cell

自 O'REGAN 等[1]第一次报道染料敏化太阳能电池(DSSC)以来，因其制备工艺简单，成本低廉和性能稳定等优点被认为是最具潜力的新型太阳能电池之一。光阳极作为 DSSC 核心部件，在 DSSC 中起负载染料和传输电子的作用[2]，是影响 DSSC 光电转换效率的关键因素。

目前，制备 DSSC 光阳极薄膜的半导体材料主要有 TiO_2[3]和 ZnO[4]。TiO_2 具有稳定、廉价、无毒等优点，是理想的光阳极半导体材料之一，但 TiO_2 基 DSSC 存在光催化活性和表面电荷复合率太高的

收稿日期：2020–02–25。　修订日期：2020–04–09。
基金项目：江西省自然科学基金(20171BAB213003)；景德镇科技计划项目(20192GYZD008-36)；国家自然科学基金区域基金(61764007)。
第一作者：郭平春(1988—)，男，博士，讲师。

Received date: 2020–02–25.　**Revised date:** 2020–04–09.
First author: GUO Pingchun (1988–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: guopingchun@163.com

问题[5]，降低了 DSSC 长期稳定性。相比于 TiO_2，ZnO 具有抗光腐蚀性、电子迁移率较高和电子寿命较长的优势[6]，可以有效地降低电子复合率。因此，ZnO 成为最有可能替代 TiO_2 用来制备 DSSC 光阳极薄膜的半导体材料。ZnO 光阳极结构形貌丰富，有利于调控电子的传输途径[7]，增大比表面积[8]，提高电子的收集率和增大染料的吸附量，可以有效地提高 DSSC 的效率。迄今为止，具有纳米粒[9]、纳米棒[10]、纳米线[11]、纳米片[12]、纳米管[13]等不同形貌的 ZnO 光阳极薄膜均已被报道，其中 ZnO 纳米粒由于具有较大的比表面积，制备的 ZnO 纳米粒基光阳极薄膜具有高的染料吸附量，而且合成工艺简单方便，易实现大规模制备，故受到人们广泛的关注[14]。

到目前为止，合成 ZnO 纳米粒的方法主要分为物理方法和化学方法。物理方法简单，但产品纯度较低，对设备要求较高，工业上通常不采用该方法[15]。化学方法对设备要求较低，成本低廉，适合工业化生产[16]。在化学方法中，热分解法是一种常用于制备 ZnO 纳米粒的方法之一，该方法操作方便、合成工艺简单、容易净化、容易获得高纯相的 ZnO 纳米粒[17]。

本工作采用直接沉淀法，将对苯二甲酸作为沉淀剂与醋酸锌反应，合成由对苯二甲酸为配体、Zn^{2+} 为金属中心的金属有机框架-5(MOF-5)[18]，其化学式为 $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$。通过在不同温度下热分解 MOF-5，制备了不同粒径的 ZnO 纳米粒。采用刮刀法，制备了不同粒径的 ZnO 纳米粒基光阳极薄膜，组装成对应的 DSSC，探究光阳极薄膜形貌及其厚度对 DSSC 光电转换效率的影响。

1　实验

1.1　原料

N719[二(四丁基铵)顺式-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4′-二羧酸)钌(II)]染料，液态电解质(0.60 mol/L 1-丁基-3-甲基咪唑碘盐，0.06 mol/L LiI，0.03 mol/L I_2，0.50 mol/L 4-叔丁基吡啶以及 0.10 mol/L 异硫氰酸胍的乙腈溶液)，氟掺杂氧化锡(FTO)购于辽宁营口奥匹维特科技有限公司。对苯二甲酸、二水乙酸锌、松油醇、N,N'-二甲基甲酰胺、无水乙醇、氯铂酸均购于国药集团化学试剂有限公司。46 cp 乙基纤维素和 10 cp 乙基纤维素购于美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2　MOF-5 前驱体和 ZnO 纳米粒制备

将对苯二甲酸(0.61 g，3.65 mmol)和二水乙酸锌(2.18 g，9.93 mmol)分别溶于 150 mL 和 50 mL N,N'-二甲基甲酰胺溶剂中，然后将对苯二甲酸溶液在搅拌条件下缓慢加入到乙酸锌溶液中，室温搅拌反应 1.5 h 后离心过滤，干燥后得到 MOF-5 前驱体。

将 4 份研磨后的 MOF-5 分别放置于马弗炉中，在空气中以 8 ℃/min 的升温速率分别加热至 450、500、550 ℃和 600 ℃，保温 5 h 后自然降至室温，获得 ZnO 纳米粒样品，分别标记为样品 T450、样品 T500、样品 T550 和样品 T600。

1.3　ZnO 光阳极膜的制备和电池的组装

1) 将 0.28 g 10 cp 乙基纤维素、0.22 g 46 cp 乙基纤维素和 2.80 g 松油醇均匀溶于 10 mL 无水乙醇中，加入 1 g 制得的 ZnO 纳米粒，室温振荡 10 min 后超声分散 20 min，相同过程重复 3 次后在 75 ℃旋转蒸发 20 min，得到黏稠的 ZnO 浆料。

2) 采用刮刀法，将 ZnO 浆料均匀刮涂至 FTO 导电面，将其置于烘箱中在 90 ℃烘干后放入马弗炉中，以 8 ℃/min 的升温速率加热至 350 ℃，保温 60 min 后以相同的升温速率加热至 450 ℃，保温 30 min，自然降温后得到 ZnO 薄膜。

3) 将薄膜刮至 0.4 cm×0.4 cm 规格，将其浸渍于 0.5 mmol/L 的 N719 染料乙醇溶液中，放入烘箱中在 60 ℃保温 60 min 后取出，温度降至室温后用无水乙醇清洗表面，干燥后注入液态电解质，与 Pt 对电极组成三明治结构的 DSSC，其中 Pt 对电极根据文献[19]报道的方法，通过热分解氯铂酸制得。

分别用样品 T450、样品 T500、样品 T550 和样品 T600 合成的浆料制备相同厚度的光阳极膜，组装成的 DSSC 分别标记为电池样品 C450、样品 C500、样品 C550 和样品 C600。通过刮刀法，将样品 T500 合成的浆料用于制备光阳极膜，光阳极膜的厚度由胶带控制，按照从小到大的顺序，DSSC 依次标记为样品 C500-1、样品 C500-2、样品 C500-3 和样品 C500-4。

1.4　表征

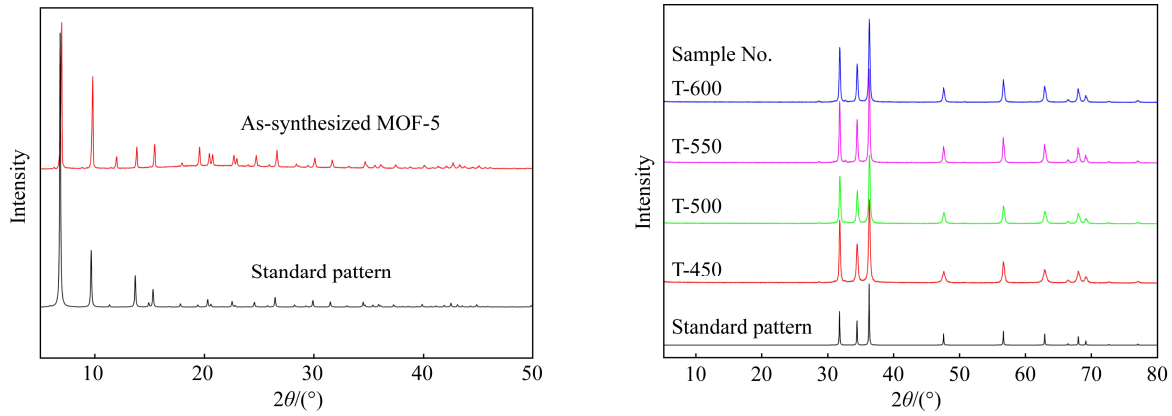
采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD，Bruker，德国)对物相进行分析。采用 Nicolet 5700 型 Fourier 红外光谱仪(FT–IR，Thermo Electron，美国)测定红外吸收光谱。在 ASAP2020M 型全自动比表面及孔分析仪(Micromeritics，美国)上进行氮气吸附–脱附测试。采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM，Hitachi，日本)观察 ZnO 纳米颗粒和光阳

极膜形貌。使用 94023A 型太阳光模拟光源(Newport Corporation，美国)和 Keithley 2400 型数字源表(Keithley，美国)测定电池的电流密度–电压(*J*–*V*)曲线，太阳光强为 AM1.5(100 mW/cm^2)，电池面积为 0.16 cm^2。使用 Zennium 型电化学工作站(Zahner，德国)，设置交流扰动信号振幅 5 mV，偏置电压为 –0.6 V，测试频率为 10^{-1}~10^5 Hz，在暗态条件下测试电化学阻抗谱(EIS)，收集的数据使用 ZSimpWin 软件进行拟合分析。

2 结果与讨论

图 1a 为合成的 MOF-5 及其标准 XRD 谱。从图 1a 可见，合成的 MOF-5 衍射峰位置与标准峰位置一致，且无其它杂相峰，说明合成了高纯相的 MOF-5。图 1b 为 MOF-5 在空气中煅烧后得到的样品 T450、样品样品 T500、样品 T550 以及样品 T600 的 XRD 谱，衍射峰位置均与 *P*63*mc* 空间群中六方纤锌结构 ZnO 的标准模拟特征峰位置一致，且无其它物相衍射峰存在，表明样品 T450、样品 T500、样品 T550 以及样品 T600 均为高纯相的六方纤锌结构 ZnO。所有样品的衍射峰峰形尖锐，且温度越高，特征峰强度增大，半高宽变窄，表明它们都具有较高的结晶度，其中样品 T600 的结晶度最高。此外，由于样品 T450、样品 T500、样品 T550 以及样品 T600 衍射峰($\theta \leqslant 25^\circ$)的半高宽依次减小，根据 Scherrer 经验公式[20]初步推断出样品 T450、样品 T500、样品 T550 和样品 T600 的平均粒径依次增大。

为了进一步获得样品的物相信息，对样品进行红外光谱测试。图 2 为 FT–IR 光谱。由图 2 可见，除了在 440 cm^{-1} 左右出现了 Zn—O 的伸缩振动峰，无其它吸收峰出现。随着 ZnO 粒径的减小，440 cm^{-1} 左右的吸收峰发生微弱的红移，这可能是因为随着晶粒尺寸的减小，纳米材料结构的结晶度下降，晶体场效应减弱，基态与激发态能级间隔变窄，引起红外吸收峰红移[21]。



(a) As-synthesized metal–organic framework-5 (MOF-5) and the standard MOF-5 (b) T500, T550, T600 samples and standard ZnO with hexagonal phase

图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

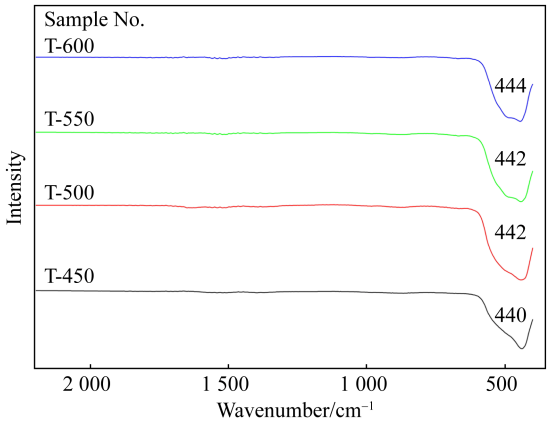
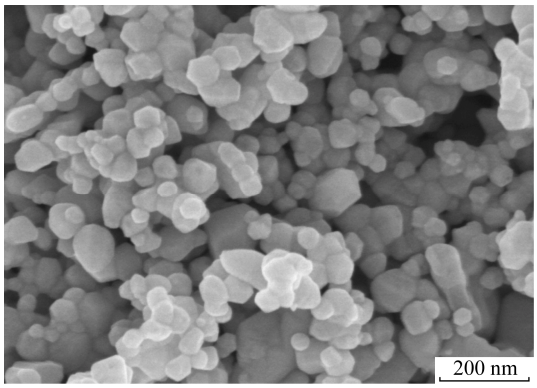


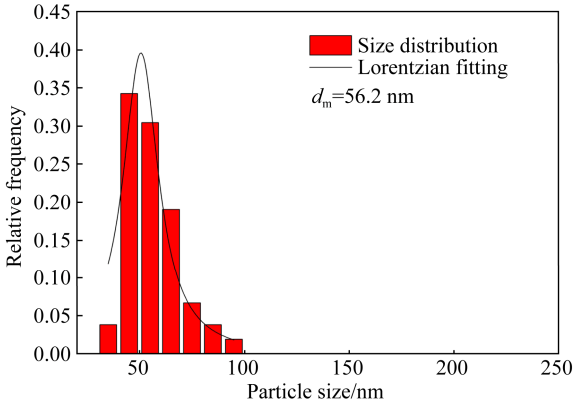
图 2 T450、T500、T550 和 T600 的 FT–IR 光谱

Fig. 2 Fourier transformed infrared spectra of T450, T500, T550 and T600 samples

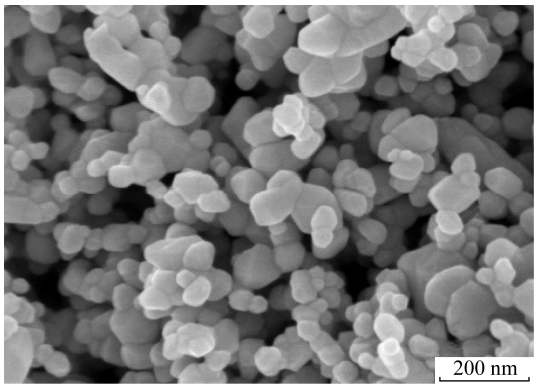
所有样品的晶粒形貌都比较均匀，粒径呈现依次增大的趋势(图 3)。样品 T450 大多数晶粒呈现出无规则形状的球体，晶粒发生团聚融合，晶粒与晶粒间没有明显的晶界。样品 T500 少数小晶粒附着在大晶粒表面，晶粒与晶粒间具有明显的晶界。样品 T550 和样品 T600 晶粒的分散性较好，样品 T600 部分晶粒清晰地呈现出 ZnO 六方结构形貌。由此可见，随着温度的升高，晶粒的粒径增大，且结晶度提高。分别对样品 T450、样品 T500、样品 T550 以及样品 T600 晶粒进行统计，得到的粒径分布分别如图 3b、图 3d、图 3f 和图 3h 所示，粒径呈现 Lorenz 分布。样品 T450、样品 T500 和样品 T550 相比样品 T600 粒径分布更集中，它们的平均粒径分别为



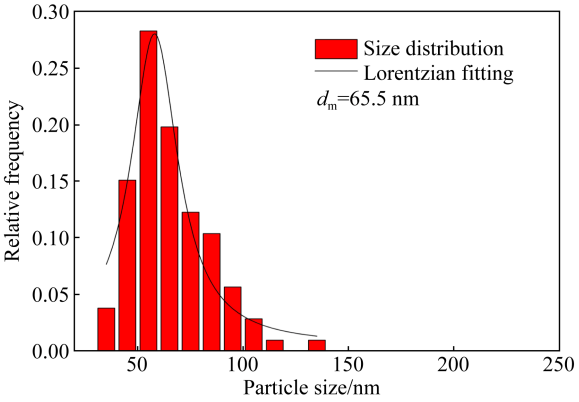
(a) T450



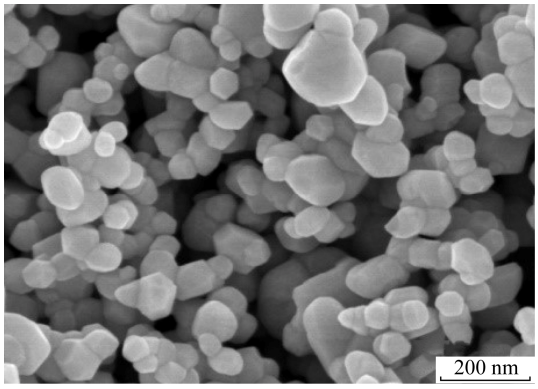
(b) T450



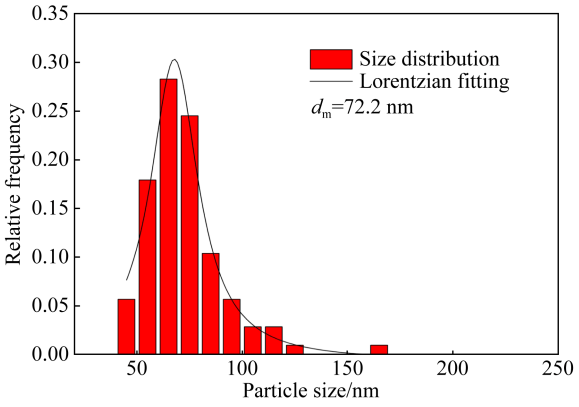
(c) T500



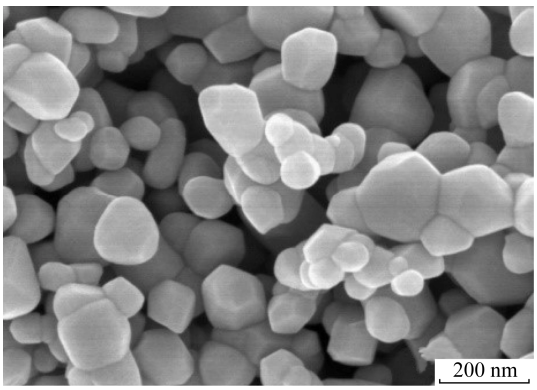
(d) T500



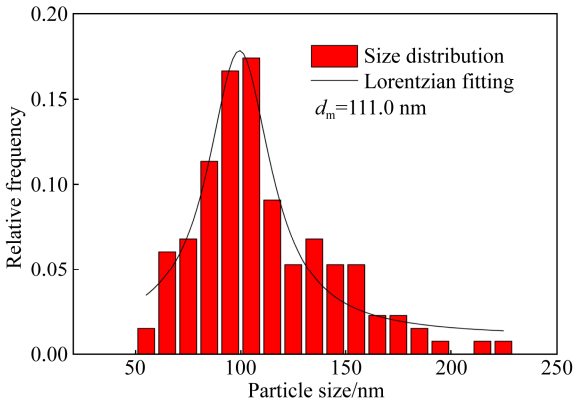
(e) T550



(f) T550



(g) T600



(h) T600

d_m is mean particle size.

图 3　不同样品的 SEM 照片和粒径分布图

Fig. 3　SEM images and particles size distributions of different samples

56.2、65.5、72.2 nm 和 111.0 nm。通过 SEM 分析获得的 ZnO 纳米粒尺寸和结晶度的变化趋势与 XRD 和 FT–IR 分析结果一致。

图 4 为样品 T450、样品 T500、样品 T550 和样品 T600 的氮气Ⅳ型吸附–脱附等温曲线，这种类型的曲线表明所有样品中存在多孔的结构，在较大 p/p_0 区出现滞后环表明发生毛细凝聚现象，同时也说明多孔结构是不规则的，是由粒子相互堆积而形成的。样品 T450、样品 T500、样品 T550 及样品 T600 的 BET 比表面积和孔体积数值列于表 1，其中，由于样品 T600 的粒径最大，导致样品 T600 的比表面积和孔体积最小。

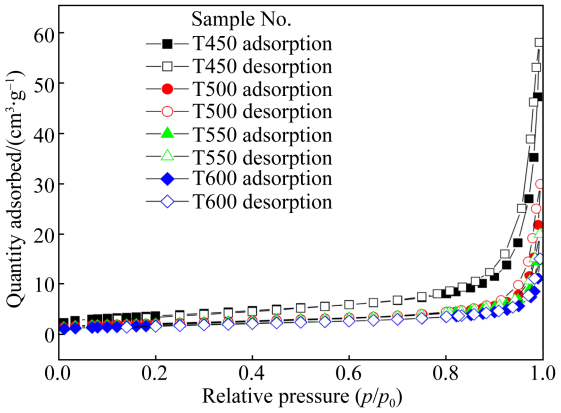


图 4 不同样品的氮气吸附–脱附等温曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption–desorption isotherms of various samples at 77 K

表 1 不同样品的 BET 比表面积和孔体积

Table 1 BET surface areas and pore volumes of various samples

Sample No.	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
T450	12.94	0.089
T500	7.49	0.046
T550	7.08	0.030
T600	5.99	0.023

分别用样品 T450、样品 T500、样品 T550 和样品 T600 制备光阳极膜，然后组装成相应的电池样品 C450、样品 C500、样品 C550 和样品 C600。图 5 为不同电池的 *J*–*V* 曲线，表 2 中所列为相应的电池性能参数。由图 5 和表 2 可见，尽管电池样品 C500 的开路电压 V_{oc} 和填充因子均为最低，但电池样品 C500 的光电转换效率最高，为 3.45%，表明电池的光电转换效率取决于短路电流密度 J_{sc}。这是由于样品 T500 的平均粒径较小，具有较大的比表面积，导致相同厚度的光阳极薄膜能够吸附更多的 N719 染料分子，光照时产生更多的光电子，增大了 J_{sc}，提高了电池的光电转换效率。尽管样品 T450 的平均粒径最小，具有最大的比表面积，但样品 C450 的 J_{sc} 和光电转换效率仍都比较低，这可能是由于样品 T450 的结晶度小、团聚程度大。

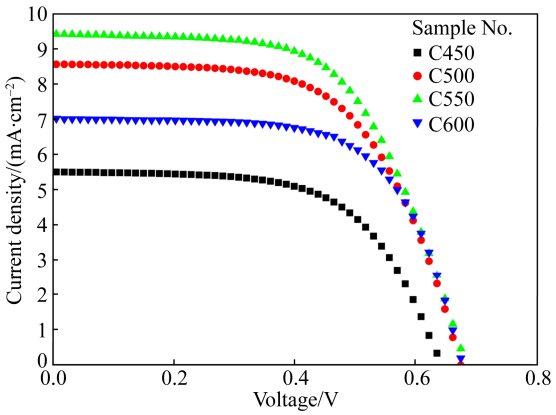


图 5 电池 C450、C500、C550 和 C600 的 *J*–*V* 曲线

Fig. 5 Current–density (*J*–*V*) curves of C450, C500, C550 and C600 samples

表 2 电池 C450、C500、C550 和 C600 的光电性能参数

Table 2 Parameters of C450, C500, C550 and C600 samples

Sample No.	V_{oc}/V	J_{sc}/($mA \cdot cm^{-2}$)	FF	η/%
C450	0.69	5.23	0.65	2.35
C500	0.67	8.57	0.60	3.45
C550	0.70	5.81	0.66	2.68
C600	0.68	4.40	0.60	1.79

V_{oc} is the open circuit voltage; J_{sc} is the short-circuit current density; FF is the fill factor; η is the conversion efficiency.

图 6 为电池样品 C500-1、样品 C500-2、样品 C500-3 和样品 C500-4 的 *J*–*V* 曲线，表 3 所列为相应的电池性能参数。由图 6 和表 3 可见，所有电池的开路电压 V_{oc} 和填充因子均相近，而电池样品 C500-3 的 J_{sc} 最大，故其光电转换效率最高，为 3.86%。图 7 为电池样品 C500-3 光电性能测试后光阳极膜的微观表面和断面形貌。从图 7 可见，光阳极膜保持完整致密，ZnO 纳米粒形貌与样品 T500 一样，光阳极膜厚度约为 48 μm。该结果表明：随着光阳极膜厚度的增大，染料吸附量增加，产生的光电子数越大，电池的光电效率越高；若进一步增大光阳极膜厚，电池的 J_{sc} 和光电转换效率均有所下降，这是因为光照条件下，光阳极膜太厚，光无法穿越整个膜层，因此距离光照面远的染料分子无法吸收足够的光辐射。此外，电池样品 C500-4 的膜在染料溶液中浸泡后容易产生裂纹，发生脱落，影响电池的光电性能。

除了 ZnO 纳米粒光阳极外，TiO_2 纳米粒光阳极也被广泛应用于 DSSC。Fan 等[22]报道了 P25 和 P90 混合(质量分数分别为 0%/100%、30%/70%、50%/50%、70%/30%和 100%/0%)TiO_2 光阳极，不同比例的 TiO_2 光阳极对应的 DSSC 的电荷复合阻抗分别为 34.90、39.47、40.16、42.18 Ω 和 45.65 Ω，光电转换效率分别为 2.40%、2.70%、3.01%、3.82%和 3.42%。采用图 8 中的等效电路拟合电池样品 C500-3 的 Nyquist 曲线，得到 FTO 电极产生的串联电阻 R_1、Pt 对电极/电解液界面的电荷转移阻抗 R_2 和 ZnO 光阳极/染料/电解液界面的电荷复合阻抗 R_3 分别为 16.79、37.11 Ω 和 190.90 Ω。相比于文献[22]中混合 TiO_2 光阳极组装成的 DSSC，本工作中电池样品 C500-3 的 R_3 更大。电荷复合阻抗越大越有利于抑制电子复合，有利于提高光电转换效率。电池样品 C500-3 的光电转换效率(3.86%)高于文献[22]中 DSSC 的光电转换效率。采用别的方法合成 ZnO 纳米粒并用于制备 ZnO 纳米粒光阳极膜也被报道过。Periyat 等[23]用溶胶–凝胶法制备的 ZnO 纳米粒，对应 DSSC 的光电转换效率为 2.20%。Karin 等[24]用直接沉淀法制备 ZnO 纳米粒，对应 DSSC 的光电转换效率为 2.10%。相比这 2 种制备方法，本工作中组装的 DSSC 具有更高的光电转换效率。

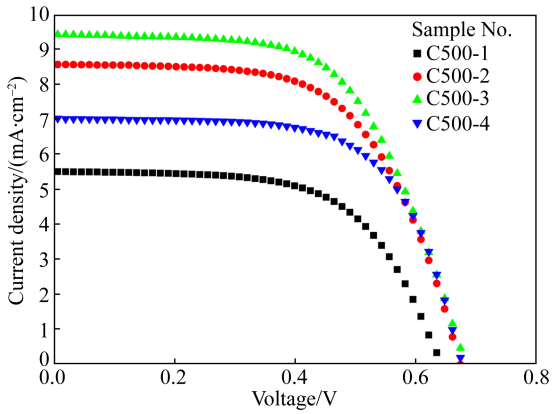


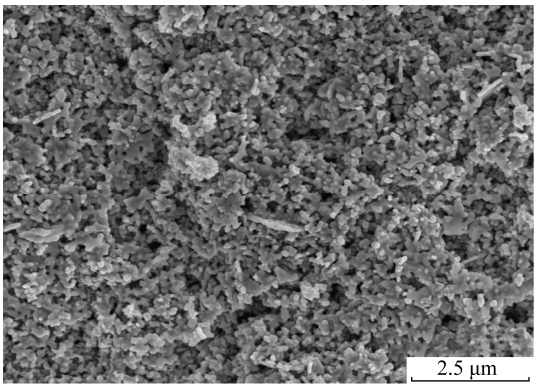
图 6　电池 C500-1、C500-2、C500-3 和 C500-4 的 *J–V* 曲线

Fig. 6　*J–V* curves of C500-1、C500-2、C500-3 and C500-4 samples

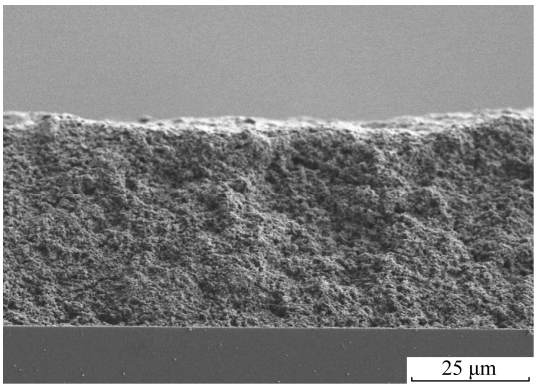
表 3　电池 C500-1、C500-2、C500-3 和 C500-4 的光电性能参数

Table 3　Parameters of C500-1、C500-2、C500-3 and C500-4 samples

Sample No.	V_{oc}/V	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	FF	η/%
C500-1	0.64	5.51	0.61	2.15
C500-2	0.67	8.57	0.60	3.45
C500-3	0.68	9.47	0.60	3.86
C500-4	0.68	7.05	0.65	3.12



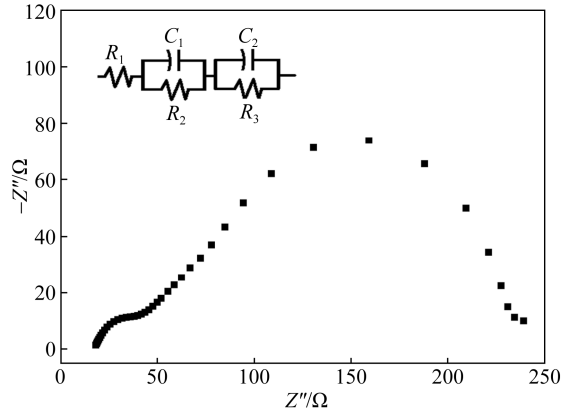
(a) Surface



(b) Cross-section

图 7　电池 C500-3 光阳极膜的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of C500-3 sample



R_1 is the sheet resistance of F-doped SnO_2 and contact resistance; R_2 is the charge transfer resistance at the interfaces of the redox electrolyte/Pt counter electrode; R_3 is the charge transport resistance of the accumulation/transport of the injected electrons within ZnO film and the charge transport resistance at the ZnO/redox electrolyte interfaces; C_1 and C_2 are constant phase elements of the capacitance corresponding to R_2 and R_3, respectively.

图 8　电池 C500-3 的 Nyquist 曲线

Fig. 8　Nyquist plot of C500-3 sample

3　结论

采用直接沉淀法制备金属有机框架 MOF-5 前

驱体，通过调控前驱体的煅烧温度，获得不同粒径、不同结晶度 ZnO 纳米粒。MOF-5 煅烧温度越高，获得的 ZnO 纳米粒粒径越大，结晶度越高。染料敏化太阳能电池光电转换效率随着 ZnO 纳米粒粒径的减小而增大，这是因为粒径减小增加了 ZnO 的比表面积，但如果 ZnO 纳米粒粒径太小，则结晶度低，导致电池光电转换效率的下降。因此，最理想的是获得粒径较小且结晶度较高的 ZnO 纳米粒。光阳极膜厚度增大，染料吸附量增加，产生的光电子数越大，电池的光电转换效率越高。但若进一步增大光阳极膜厚，电池的 J_{sc} 和光电转换效率均有所下降，这是因为光照条件下，光阳极膜太厚，光无法穿越整个膜层，因此距离光照面远的染料分子无法吸收足够的光辐射。当 ZnO 纳米颗粒粒径为 65.5 nm，厚度为 48 μm 时电池效率最高，为 3.86%。

参考文献:

[1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353: 737–742.

[2] BJOERKSTEN U, MOSER J, GRAETZEL M. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films[J]. Chem Mater, 1994, 6(6): 858–863.

[3] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. Nat Chem, 2014, 6(3): 242–247.

[4] KO S H, LEE D, KANG H W, et al. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell[J]. Nano Lett, 2011, 11(2): 666–671.

[5] NAKADE S, SAITO Y, KUBO W, et al. Influence of TiO_2 nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO_2 solar cells[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(33): 8607–8611.

[6] QUINTANA M, EDVINSSON T, HAGFELDT A, et al. Comparison of dye-Sensitized ZnO and TiO_2 solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(2): 1035–1041.

[7] LU X H, ZHENG Y Z, BI S Q, et al. Multidimensional ZnO architecture for dye-sensitized solar cells with high-efficiency up to 7.35%[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4: 1301802.

[8] XU F, DAI M, LU Y N, et al. Hierarchical ZnO nanowire-nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(6): 2776–2782.

[9] SAITO M, FUJIHARA S. Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2008, 1: 280–283.

[10] UMAR A, AL-HAJRY A, HAHN Y B, et al, Rapid synthesis and dye-sensitized solar cell applications of hexagonal-shaped ZnO nanorods[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(23): 5358–5662.

[11] LIU L Q, HONG K Q, GE X, et al. Controllable and rapid synthesis of long ZnO nanowire arrays for dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(29): 15551–15555.

[12] LIN C Y, LAI Y H, CHEN H W, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3448–3455.

[13] RANJUSHA R, LEKHA P, SUBRAMANIAN K R V, et al. Photoanode activity of ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells[J]. J Mater Sci Technol, 2011, 27(11): 961–966.

[14] ZHANG Q F, DANDENEAU C S, ZHOU X Y, et al. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells[J]. Adv Mater, 2009, 21: 4087–4108.

[15] DAMONTE L C, MENDOZA L A, SOUCASE B M, et al. Nanopartieles of ZnO obtained by mechanical milling[J]. Powder Technol, 2004, 148(1): 15–19.

[16] SRIDARA R, RAMANANEB U U, RAJASIMMANC M. ZnO nanoparticles-synthesis, characterization and its application for phenol removal from synthetic and pharmaceutical industry wastewater[J]. Environ Nanotechnol Monit Manag, 2018, 10: 388–393.

[17] WANG Y J, ZHANG C L, BI S W, et al. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor[J]. Powder Technol, 2010, 202: 130–136.

[18] YAGHI O M, O'KEEE M, OCKWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423: 705–714.

[19] 李思倩, 黄杰, 谢剑, 等. 一步法热分解制备染料敏化太阳能电池 Pt 对电极[J]. 材料研究学报, 2015, 9: 656–662.
LI Siqian, HUANG Jie, XIE Jian, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2015, 9: 656–662.

[20] LANGFORD J I, WILSON A J C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size[J]. J Appl Cryst, 1978, 11(2): 102–113.

[21] 王文亮, 李冬升, 侯向阳, 等. 超声辐射沉淀法纳米 ZnO 的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(2): 157–159.
WANG Wenliang, LI Dongsheng, HOU Xiangyang, et al. Chem Res Appl (in Chinese), 2001, 13(2): 157–159.

[22] FAN Y H, HO C Y, CHANG Y J. Enhancement of dye-sensitized solar cells efficiency using mixed-phase TiO_2 nanoparticles as photoanode[J]. Scanning, 2017: 1–7.

[23] PERIYAT P, ULLATTIL S G. Sol–gel derived nanocrystalline ZnO photoanode film for dye sensitized solar cells[J]. Mat Sci Semicon Proc, 2015, 31: 139–146.

[24] KARIN K, LINDGREN J, LINDQUIST S E, et al. Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes[J]. Langmuir, 2000, 16: 4688–4694.